第十六章 量子力学基础

章节概述　薛定谔的波动力学把物质波表示成数学形式，建立了量子力学中描述微观粒子(如电子等)运动状态的基本定律，与经典力学中的牛顿运动定律地位相当。在经典极限下，薛定谔方程可以过渡到经典力学哈密顿方程。薛定谔方程在粒子运动速率远小于光速的条件下适用。

16.1 波函数及其统计诠释

16.1.1 经典物理学中的波函数

波函数　微观粒子的运动状态称为**量子态**,是用**波函数$\psi(\vec{r},t)$**来描述的,这个波函数所反映的微观粒子波动性,就是**德布罗意波**(量子力学的基本假设之一)。知道了某微观客体的波函数后,原则上可得到该微观客体的全部知识。下面从量子力学的基本观点出发,建立自由粒子的波函数。

波粒二象性　对于质量为m，速度为$\vec{v}$的自由粒子，可以使用粒子性(能量$\vec{E}$,动量$\vec{p}$)和波动性(频率ν 和 波长 λ)描述

经典波和波函数　一列沿着x正向传播的平面单色简谐波波动方程：

机械波：$y(x,t)=A\cos 2\pi\left(\nu t-\frac{x}{\lambda}\right)$

电磁波：$\begin{cases}E(x,t)=E_0\cos 2\pi\left(\nu t-\frac{x}{\lambda}\right)\\H(x,t)=H_0\cos 2\pi\left(\nu t-\frac{x}{\lambda}\right)\end{cases}$

经典波为实函数：$y(x,t)=\mathrm{Re}\left[Ae^{-i2\pi\left(\nu t-\frac{x}{\lambda}\right)}\right]$

量子力学波函数　对于一维自由粒子波函数，其动量、频率、波长不变，是一个平面单色简谐波，表示为：

$\Psi(x,t)=\psi_0\cos 2\pi\left(\nu t-\frac{x}{\lambda}\right)$　　应用欧拉公式：$e^{-i\phi}=\cos\phi-i\sin\phi$

有：$\Psi(x,t)=\psi_0\, e^{-i2\pi\left(\nu t-\frac{x}{\lambda}\right)}$　　应用德布罗意：$\nu=\frac{E}{h}$　$\frac{1}{\lambda}=\frac{p}{h}$　$\frac{2\pi}{h}=\frac{1}{\hbar}$

得到：$\boldsymbol{\Psi(x,t)=\psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-Px)}}$　(沿x方向)　　$\boldsymbol{\Psi(\vec{r},t)=Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\vec{p}\cdot\vec{r})}}$　($\vec{r}$方向)

16.1.2 量子力学中波函数的统计意义

概率波　德布罗意波或波函数$\Psi(\vec{r},t)$ 不代表实际物理量的波动，而是描述粒子在空间的概率分布的概率波。量子力学中描述微观粒子的波函数本身是**没有直接物理意义**的，具有直接物理意义的是**波函数的模的平方，它代表了粒子出现的概率**。

概率密度　表示在某处**单位体积内**粒子**出现的概率**　$|\Psi|^2=\psi\psi^*_{共轭复数}$　　正实数

某一时刻出现在某点附近在体积元dV中的粒子的概率为　$|\Psi|^2\mathrm{d}V=\Psi\Psi^*\mathrm{d}V$

某一时刻在整个空间内发现粒子的概率为：（**归一化条件**）$\int|\Psi|^2\mathrm{d}V=1$　　束缚态

条件　波函数具有统计意义,其函数性质应具备三个标准条件

① 因概率不会在某处发生突变,故**波函数必须处处连续**

② 因任一体积元内出现的概率只有一种,故波函数一定是**单值**的

③ 因概率不可能为无限大,故波函数必须是**有限**的

态叠加原理　（一个基本假设）如果波函数.$\psi_1(\vec{r},t),\psi_2(\vec{r},t),\ldots$ 都是描述系统的可能的量子态,那么它们的**线性叠加**$\psi(\vec{r},t)=c_1\psi_1(\vec{r},t)+c_2\psi_2(\vec{r},t)+\cdots=\sum_i c_i\psi_i(\vec{r},t)$　也是这个系统的一个可能的量子态

宇称　　是描述微观粒子波函数在空间反演下所具有的一种对称性

偶宇称(或正宇称)　　$\psi(-x,-y,-z,t)=+\psi(x,y,z,t)$

奇宇称(或负宇称)　　$\psi(-x,-y,-z,t)=-\psi(x,y,z,t)$

对比　**经典波**

① 是振动状态的传播

② 波强(振幅的平方)代表通过某点的能流密度

③ 能流密度分布取决于空间各点的波强的绝对值（因此,将波函数在空间各点的振幅同时增大C倍,则个处的能流密度增大C^2倍,变为另一种能流密度分布状态）

④ 波动方程无归一化问题

德布罗意波

① 不代表任何物理量的传播

② 波强(振幅的平方)代表粒子在某处出现的概率密度

③ 概率密度分布取决于空间各点波强的比例,并非取决于波强的绝对值。

因此,将波函数在空间各点的振幅同时增大 C 倍,不影响粒子的概率密度分布

④ 波函数存在归一化问题

16.1.3 示例

1. 已知描述粒子的归一化波函数为$\psi(t,x,y,z)$，求在 t 时刻, 在x到$x+\mathrm{d}x$的无限大薄层内发现粒子的概率。

体积元内的概率为 $|\psi(t,x,y,z)|^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$　　该薄层中发现粒子的概率 $\int_{y=-\infty}^{+\infty}\int_{z=-\infty}^{+\infty}|\psi(t,x,y,z)|^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$

2. 用电子束进行双缝衍射实验，先将狭缝B遮盖，电子穿过狭缝A到达屏上任意一点P的状态为ψ_1，后将狭缝A遮盖，电子穿过狭缝B到达屏上任意一点的P状态为ψ_2，求将两狭缝打开,电子同时穿过A和B两个狭缝到达屏上点P的概率密度。

由线性叠加,得$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2$　　屏上点P发现电子的概率密度为：$|\psi|^2=|c_1\psi_1+c_2\psi_2|^2$

$=(c_1^*\psi_1^*+c_2^*\psi_2^*)(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=|c_1\psi_1|^2+|c_2\psi_2|^2+c_1^*c_2\psi_1^*\psi_2+c_1c_2^*\psi_1\psi_2^*$

3. 某粒子的波函数为：$\Psi(x,t)=\begin{cases}0 & (x\leqslant 0,x\geqslant a)\\ Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et}\sin\frac{\pi}{a}x & (0<x<a)\end{cases}$ 求归一化波函数、概率密度、概率最大位置。

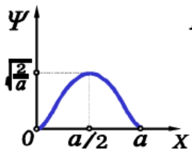
① 令 $\int_0^a|\Psi|^2\mathrm{d}x=1$,求 A　有：$\int_0^a|\Psi|^2\mathrm{d}x=\int_0^a\Psi\Psi^*\mathrm{d}x=\int_0^a\left(Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et}\sin\frac{\pi}{a}x\right)\left(Ae^{\frac{i}{\hbar}Et}\sin\frac{\pi}{a}x\right)\mathrm{d}x$

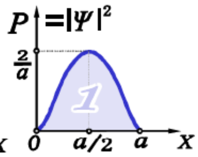
$=A^2\int_0^a\sin^2\frac{\pi}{d}x\mathrm{d}x=1$　　积分得到：$\frac{\mathbf{A}^2a}{2}=1,\mathbf{A}=\sqrt{\frac{2}{a}}$　　故：$\Psi(x,t)=\begin{cases}0 & (x\leqslant 0,x\geqslant a)\\ \sqrt{\frac{2}{a}}e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\sin\frac{\pi}{a}x & (0<x<a)\end{cases}$

② 概率密度 $P(x,t)=|\Psi(x,t)|^2$　　得到：$P(x,t)=\begin{cases}0 & (x\leqslant 0,x\geqslant a)\\ \frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi}{a}x & (0<x<a)\end{cases}$

③ 令 $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}X}=0$ 求极大值的 X 坐标　　$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}X}\left(\frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi}{a}x\right)=\frac{2\pi}{a^2}\sin\frac{2\pi}{a}x=0$

解的：解得 $X=\frac{a}{2}$ 处 $P(x,t)$ 最大　（另外两个解$X=0,a$ 处题设 $\Psi=0$）





16.2 薛定谔方程

16.2.1 含时薛定谔方程

自由粒子　一维自由粒子平面波函数 $\Psi(x,t)=\psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-Px)}$，上式取$x$的二阶偏导数和$t$的一阶偏导数得

$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=-\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi(x,t)$　　$\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{i}{\hbar}E\Psi(x,t)$　　由于$v\ll c$，有$E=E_\mathrm{k}$　$p^2=2mE_\mathrm{k}$

一维运动自由粒子的含时薛定谔方程　$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$

势场粒子　如果粒子不是自由的而是在势场中运动,波函数所适合的方程可用类似方法建立起来

$E=E_k+E_p=\frac{p^2}{2m}+U(x,t)$

在势场中一维运动粒子的含时薛定谔方程　$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+U(x,t)\psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$

一般情况　$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+U(x,y,z,t)\psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$　　**【含时薛定谔方程】**

16.2.2 定态薛定谔方程

概述　当势能 U 不显含时间而只是坐标的函数时,于是可以把波函数分成坐标函数与时间函数的乘积,即

$\Psi(x,t)=\psi(x)\varphi(t)=\psi_0\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}px}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Et}$

势场一维运动粒子定态薛定谔方程　$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi(x)=0$

三维势场运动例子定态薛定谔方程　$\nabla^2\psi+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0$

定态　波函数具有$P(\bar{r},t)=\Psi(\bar{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$形式所描述的状态，其重要特点是：其概率密度与时间无关。

振幅函数　定态波函数 $\Psi(\vec{r},t)=\Psi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ 中的 $\Psi(\vec{r})$称为 振幅函数

16.2.3 力学量算符表示

算符　算符是表示对某一函数进行某种数学运算的符号。在量子力学中,一切力学量都可用算符来表示。这是量子力学的一个很重要的特点。

典型力学量算符　力学量算符统称$\hat{F}$

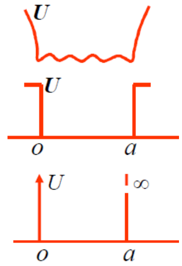
位矢算符　$\hat{\vec{r}}=\vec{r}$

动量算符　$\hat{\vec{p}}=-i\hbar\nabla$

动能算符　$\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

哈密顿算符　$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r},t)$

16.3 一维势阱和势垒问题



16.3.1 一维无限深方势阱

模型建立 微观粒子**被局限于某区域中**，并在该区域内可以**自由运动**的问题（简化模型）

例如：金属中自由电子　受规则排列的晶格点阵作用相互碰撞（简化为交换动量）

势阱：只考虑边界上突然升高的势能墙的阻碍

无限深势阱：认为金属中自由电子不能逸出表面

问题求解 ① 写出具体问题中势函数$U(r)$的形式,代入一维定态薛定谔方程的一般形式,得本问题中的薛定谔方程

设粒子在一维无限深方势阱运动：势函数：$U(x)=\begin{cases}0 & (0<x<a)\\ \infty & (x\le 0, x\ge a)\end{cases}$

代入一维定态薛定谔方程的一般形式：$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0$

得本问题中的薛定谔方程：$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}E\psi=0\quad(0<x<a)$　　$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-\infty)\psi=0\quad(x\le 0, x\ge a)$

② 求解波函数

由$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0$　　令$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$　得 $\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=0$　　通解:$\psi(x)=A\sin kx+B\cos kx$

③ 用归一化条件和标准条件确定积分常数

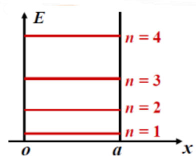
$\psi(0)=\psi(a)=0\quad\Rightarrow\quad B=0$　　$k=\frac{n\pi}{a}(n=1,2,3\cdots)$　　$\psi(x)=A\sin\frac{n\pi}{a}x$

由归一化条件$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2\,\mathrm{d}x=1$　　$\int_{-\infty}^{\infty}\psi\cdot\psi^*\mathrm{d}x=\int_0^a A^2\sin^2\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x=1\longrightarrow A=\sqrt{\frac{2}{a}}$

方程解 $\boldsymbol{\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\,sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)}$　$(n=1,2,3,\ldots)$　**解为驻波形式**

16.3.2 解的物理意义

能量量子化 由$k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$　$k=\frac{n\pi}{a}$　得$E=\frac{k^2\hbar^2}{2m}=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=n^2E_1$　　由于E只能取一系列分离值n^2E_1



式中 $E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$　最小能量E_1即为零点能。

则 $\boldsymbol{E=\frac{k^2\hbar^2}{2m}=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}=n^2E_1}$　$(n=1,2,3,\ldots)$

概率分布 振幅函数 $\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$　　波函数 $\Psi(x,t)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}e^{\frac{i}{\hbar}Et}$

概率密度$|\Psi(x,t)|^2=|\psi(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi x}{a}$　　波函数为驻波形式,势阱中不同位置强度不等,概率不等

两端为波节,$|\Psi|^2=0$,粒子不能逸出势阱

阱内各位置粒子出现概率不同,$|\Psi|^2$峰值处较大

能级越高,驻波波长越短,峰值数增多　　$|\Psi|^2$ 相同,量子 → 经典

归一化条件,曲线下面积相等